

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-294662

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 207/448  
// C 08 G 73/10

識別記号

NTE

庁内整理番号

6742-4C  
8830-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)11月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ポリマレイミド化合物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-122645

⑰ 出 願 昭63(1988)5月19日

⑱ 発 明 者 田 辺 良 満

神奈川県横浜市栄区飯島町2070

⑲ 発 明 者 山 口 桂 三 郎

神奈川県川崎市高津区上作延600-1

⑲ 発 明 者 浦 上 達 宜

神奈川県横浜市保土ヶ谷区新井町350 千丸代団地2212

⑲ 発 明 者 山 口 彰 宏

神奈川県鎌倉市材木座1-13-24

⑰ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

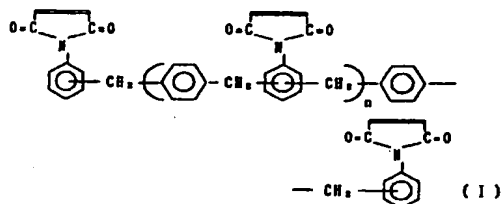
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリマレイミド化合物およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

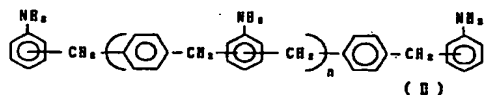
### 1) 一般式(1)



(式中、nは0～50の整数を示す。)

で表されるポリイミド化合物。

### 2) 一般式(2)



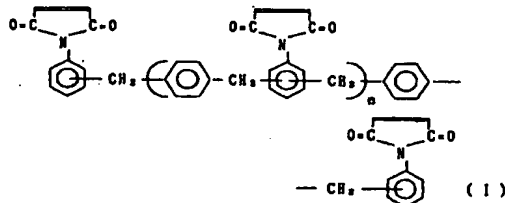
(式中、nは0～50の整数を示す。)

で表される芳香族アミン樹脂と無水マレイン酸を反応させることを特徴とする前記一般式(1)で表されるポリマレイミド化合物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

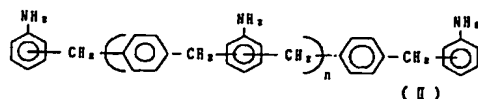
本発明は、付加型ポリイミドの原料として有用なポリマレイミド化合物およびその製造方法に関する。更に詳しくは一般式(1)



(式中、nは0～50の整数を示す。)

で表されるポリイミド化合物およびこれらの化合物を一般式(2)

特開平1-294662(2)



(式中、 $n$ は0～50の整数を示す。)

で表される芳香族アミン樹脂と無水マレイン酸を反応させることを特徴とする前記一般式(I)で表されるポリマレイミド化合物の製造方法に関する。

(従来技術)

従来、 $N,N'$ -(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドに代表されるビスマレイミドをモノマーとするポリマレイミド系マレイミド樹脂は、耐熱性にすぐれていることが知られており、ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミド系樹脂、アミン類とともに共重合させるポリマレイミド-ポリアミン系樹脂として含浸ワニス、積層板、成形品などに広く用いられている。

脆性および強靱性を有する熱硬化性樹脂を製造する原料として有用なマレイミド化合物が要望されている。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、このような考え方を基に本発明の課題を解決すべく鋭意検討してきた。その結果、  
1) 一般式(I)で表される新規なポリマレイミド化合物が汎用の有機溶媒に対する溶解性が著しく高く、また、融点についても全般的に低いこと、  
2) 更に、当該化合物が一般式(II)で表される芳香族アミン樹脂と無水マレイン酸を縮合・脱水反応させることにより容易に製造できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

すなわち、本発明は一般式(I)で表される溶剤可溶性の新規なポリマレイミド化合物およびその製造方法である。

本発明のポリマレイミド化合物の融点および耐熱性の尺度の一例として、空気中における5%重量減少温度を $N,N'$ -(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドと比較(第3表参照)すると、

(発明が解決しようとしている問題点)

しかし、これら従来のビスマレイミド化合物は、一般に耐熱性は良好であるが、可視性を付与することが難しいこと、硬化前の融点が高いため、溶液の形態として用いる必要があり、しかもその際、汎用の有機溶媒にはほとんど溶解せず、 $N$ -メチルピロリジノン、 $N,N$ -ジメチルアセトアミドなどの高沸点で吸湿性の特殊な溶媒にしか溶解しないこと等の欠点を有する。従って、これらの溶媒に溶解させて調製した含浸ワニスの使用は、溶媒が高価であるほか、ワニスより作成したプリプレグ中に溶媒が残存しやすく、目的とする積層板の性能が著しく低下する大きな原因となっている。

近年、耐熱性複合材用マトリックス樹脂や耐熱性成形材料の分野では、耐熱性はもちろん、汎用の有機溶剤に対する溶解性があり、また $N,N'$ -(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドに代表されるビスマレイミド化合物を使用した熱硬化性樹脂の電気絶縁性成形品が寸法安定性に優れている等の特徴を活かした優れた耐衝撃性、可

従来の $N,N'$ -(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドの $mp$  156～158℃に代表されるように一般にビスマレイミド化合物の融点は150℃以上と高い融点を有しているが、本発明のポリマレイミドは融点が80～130℃と低い。このような低融点のマレイミドは、溶媒を使用せずに熔融状態で重合できる範囲内にあり、プレポリマーの調製はもちろん、プレポリマー-溶融物をそのまま含浸ワニスとして使用し、積層板を製造することが可能となる。また、圧縮成形、転写成形などの方法により成形物を製造する場合にも、残存溶剤の問題が全くなく、作業の効率化および省エネルギー的にも適用範囲が広がる。

また、空気中における5%重量減少温度は、いずれの場合も400℃以上と高く耐熱性は十分満足できるものである。

また、溶剤溶解性を比較(第4表参照)すると、汎用の有機溶媒に対する溶解度は、例えば1,2-ジクロロエタン、アセトン、メチルエチルケトンでの溶解度は25℃で35重量%～50重量%と $N,N'$ -

(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドを代表とする従来のビスマレイミドに比べて著しく高いことが明らかである。このような有機溶剤可溶性ポリマレイミドとしての本発明の化合物の特色は、従来品では使用せざるを得なかったN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの高沸点で吸湿性の溶媒を揮発性で低沸点の溶媒に置き換えることができる。従って、積層板や成形品の性能低下の原因となる残存溶媒の問題も軽減でき、更には作業性の向上、省エネルギー的にも好ましいものである。又、これらの特徴を活用することにより電気絶縁材料、耐熱性接着剤、塗料など特異な機能が要求される素材として各種の産業分野に広範な用途を有している。

更に本発明のポリマレイミド化合物を使用したポリアミノビスマレイミド樹脂の物性値を測定した。その結果を第5表の使用例に示す。

使用例から本発明のポリマレイミド化合物を使用した熱硬化性樹脂は曲げ強度、曲げ弾性率が高く、熱変形温度が290℃以上、熱分解開始温度

高した(特願昭62-252517、特願昭62-282048)。

本発明で使用するビスハロゲノメチル誘導体とは、例えば $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジブromo-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジフルオロ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジヨード-p-キシレン等である。

また、アラルキルアルコール誘導体とは、例えば $\alpha, \alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジアセトキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジプロピオキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジ-m-ブチロキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジエトキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジイソプロポキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジ-n-プロポキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジ-n-ブトキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジ-Sec-ブトキシ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジイソブトキシ-p-キシレン等である。

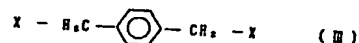
更に詳しくは、一般式(III)、(IV)で表されるビスハロゲノメチル誘導体あるいはアラルキル

### 特開平1-294662(3)

340℃以上と耐熱性にも優れており、本発明の課題を満足していることがわかる。

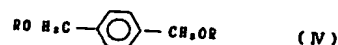
次に、本発明の化合物の製造方法について述べる。

原料として使用される芳香族アミン樹脂は、前記一般式(II)で表される化合物であり、アニリンと一般式(III)



(式中、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるビスハロゲノメチル誘導体あるいは一般式(IV)



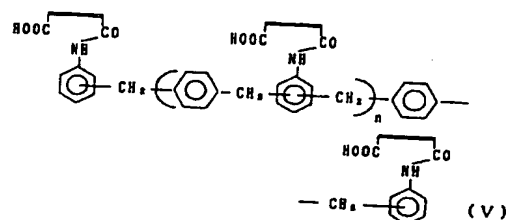
(式中、Rは水素原子、アシル基または炭素数4以下の低級アルキル基を示す。)

で表されるアラルキルアルコール誘導体を出発原料として工業的に容易に製造する方法を見出し、本発明者らは先に新規な樹脂の製造方法として出

アルコール誘導体1モルに対し、アニリンを1～15モルの割合で反応させて得られる新規な樹脂であり、塩酸等の酸触媒の存在下で170～240℃の温度で10～40時間縮合反応を行う。

反応終了後、反応混合物を苛性ソーダで代表されるアルカリを用いて中和し、水洗を行った後に場合によっては過剰のアニリンを減圧除去することにより、前記式(II)の芳香族アミン樹脂を得ることができる。

本発明のポリマレイミドを製造する方法については特に限定するものではないが、通常、第1段階で一般式(II)で表される芳香族アミン樹脂と無水マレイン酸を有機溶媒中で反応させて一般式(V)



(式中、 $n$  は 0～50 の整数を示す。)

で表されるポリマレイミド酸を製造する。このためには公知の方法が適用される。通常、用いられる反応溶媒はクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソプロピルケトンなどのケトン類、エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキササン、メチルセロソルブなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどの芳香族化合物、アセトニトリル、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの非プロトン性極性溶媒などである。

これらの溶媒の使用量は特に限定されないが、通常、原料に対して 1～10 重量倍で十分である。

次に第 2 段階において、得られたマレイミド酸を環化脱水させて一般式 (1) で表されるマレイ

ルフミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどである。使用量は、マレイミド酸に対し 0.05～1.1 モルの範囲である。

本発明の方法の実施に際しては特に制限はなく、第 1 段階で生成する中間体のポリマレイミド酸は、ポリマレイミドを製造するためには必ずしも単離する必要はなく、そのまま同一溶媒中で第 2 段階の環化脱水反応を行うことができる。この際、反応温度は 20～80℃ の範囲であり、反応時間は 0.5～9 時間の範囲である。

反応終了後、水またはメタノール中に排出すると目的物の結晶が得られる。

以上のようにして得られる芳香族アミン樹脂のポリマレイミドの分子量範囲は 400～15000 であり、融点は 50～200℃ の範囲である。

(作用および効果)

本発明の化合物は、 $N,N'$ -(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドを代表とする従来のビスマレイミドに比べて融点が全般的に低いこと、および汎用の有機溶媒に対する溶解度が著

## 特開平 1-294662 (4)

ミドを生成させる。この方法としては、無水酢酸を脱水剤として用い、反応を塩基および触媒の存在下に有機溶媒中で行う公知の方法が用いられる(特公昭 46-23250、特公昭 49-40231、特公昭 59-52660)。

この際、無水酢酸の使用量は上限に関して特に制限はないが、通常、得られたマレイミド酸に対し 2～4 倍モルの範囲である。

使用される触媒は、アルカリ土類金属の酸化物、鉄(ⅡおよびⅢ)、ニッケル(Ⅱ)、マンガン(ⅡおよびⅢ)、銅(ⅠおよびⅡ)またはコバルト(ⅡおよびⅢ)の炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩などであり、特に好ましくは酢酸ニッケル(Ⅱ)、酢酸コバルト(Ⅱ)、酸化マグネシウムである。これらの触媒は単独でも十分な効果を發揮するが、2 種類以上併用しても差し支えない。使用量は得られたマレイミド酸に対し  $5 \times 10^{-4}$ ～0.1 モルの範囲である。使用される塩基は、アルカリ金属の酢酸塩または 3 級アミンである。具体的には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、トリメチ

しく高いという特色を有する有機溶剤可溶性のポリマレイミドである。この低融点の溶剤可溶性のポリマレイミドとしての特色は、重合を熔融状態で行い得ること、また溶液を使用する際にも汎用の有機溶媒を使用できるなどの利点を有している。従ってこれらの特色を活用することにより積層板や成形品の劣化の原因となる残存溶媒の問題の解決、作業の効率化を果すことができ、更には可塑性の向上も期待できる。

(実施例)

以下、本発明の方法を実施例および使用例を用いて更に具体的に説明する。

### 合成例 1

攪拌器、温度計を装着した反応容器にアニリン 111.6g(1.2 モル)と  $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン 70.0g(0.4 モル)を装入し、窒素ガスを通気させながら昇温した。内温 30℃ 位から発熱が認められたが、そのまま昇温し、85～100℃で 3 時間一定に保った(第 1 段階の反応)。このあとひきつづき昇温して 190～200℃で 20 時間反応

## 特開平1-294662 (5)

させた(第2段階の反応)。次いで、冷却して内温を95℃に下げ、これに15%苛性ソーダ水溶液 230gを加え、攪拌中和を行った。静置後、下層の水層を分液除去し、飽和食塩水 300gを加え洗浄分液を行った。次に、窒素気流下で加熱脱水を行ったのち、加圧濾過して無機塩等を除いた。これを2~3mmHgの真空下で真空濃縮して未反応のアニリン48.5gを回収した。残査を排出して淡黄褐色のアニリン樹脂 100gを得た。

以上のような本発明の方法により得た芳香族アミン樹脂を、高速液体クロマトグラフィーにより組成分析した結果、一般式(Ⅱ)の $n=0$ は27.8、 $n=1$ は19.2、 $n=2$ は14.0、 $n=3$ は11.8、 $n \geq 4$ は27.2(面積%)であった。

また、この樹脂のアミン当量(過塩素酸-水酢酸法)は0.65当量/(100g)であり、JIS-K-2548による環球法軟化点測定装置で測定した軟化点は64℃であった。また、平均分子量は880であった。

## 合成例2

攪拌器、温度計及びディーンスターク共沸器留

トラップを装着した反応容器に、アニリン111.6g(1.2モル)と $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン 66.5g(0.4モル)および触媒としての35%塩酸水溶液62.6g(0.6モル)を装入し、窒素ガスを通気させながら昇温した。内温110℃ぐらいからトラップに溜出する水を系外へ除去した。更に昇温すると約130℃よりメタノールの溜出が認められ、生成するメタノールを溜去しながら昇温をつづけ、170℃に達したのち3時間一定に保った。メタノールの発生がほとんどなくなり、このあとひきつづき昇温して190~200℃で12時間反応させた。次いで、冷却して内温を95℃に下げ、これに15%苛性ソーダ水溶液 168gを加え、攪拌中和を行った。静置後、下層の水層を分液除去し、飽和食塩水 300gを加え洗浄分液を行った。次に、窒素気流下で加熱脱水を行ったのち、加圧濾過して無機塩等を除いた。これを2~3mmHgの真空下で真空濃縮して、未反応のアニリン51.9gを回収した。残査を排出して、淡黄褐色のアニリン樹脂 94.5gを得た。

以上のようにして得た本発明の芳香族アミン樹脂を、高速液体クロマトグラフィーにより組成分析した結果、一般式(Ⅱ)の $n=0$ は28、 $n=1$ は16.8、 $n=2$ は10.5、 $n=3$ は7.8、 $n \geq 4$ は36.9(モル%)であった。

また、この樹脂のアミン当量(過塩素酸-水酢酸法)は0.578当量/(100g)であり、JIS-K-2548による環球法軟化点測定装置で測定した軟化点は68℃であった。また、平均分子量は960であった。

## 合成例3~5

アニリンと一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)で表されるビスハロゲンメチル誘導体、アラルキルアルコール誘導体の種類と量、触媒の種類と量および反応条件を第1表に示すようにした以外、合成例1又は2と同様に反応させて前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族アミン樹脂を得た。

第1表 合成例3~5

合成例	アニリン の量 (モル)	ビスハロゲノメチルまたは アラキルアルコール誘導体		触媒		反応条件 温度/時間 (℃)(hr)	芳香族アミン樹脂					軟化点 (℃)	アミン価 (eq/100g)
		種類	量 (モル)	種類	量 (モル)		組成(液体クロマト)(%)				収量 (g)		
							n=0	n=1	n=2	n≥3			
3	4.0	$\alpha, \alpha'$ -ジクロロ -P-キシレン	0.4	塩酸	1.8	190 ~ 200/23	73	19	6.6	1.4	98.5	油状	0.64
4	0.6	$\alpha, \alpha'$ -ジメトキシ -P-キシレン	0.4	"	0.3	110 ~ 170/5 200 ~ 205/15	10	7.4	6.0	76.6	98	120	0.53
5	1.2	$\alpha, \alpha'$ -ジヒドロ キシ-P-キシレン	0.4	"	0.6	130 ~ 170/5 200 ~ 210/16	28	19	14	39	100	66	0.60

## 実施例1

攪拌機、温度計を装備した反応フラスコに無水マレイン酸35.8g(0.358モル)とアセトン40gを装入し溶解する。合成例1で得られた芳香族アミン樹脂(アミン価0.65eq/100g)50gをアセトン50gに溶解した溶液を滴下すると結晶が析出し、25℃で3時間攪拌した。その後、トリエチルアミン8.5gを添加後、25℃で30分間攪拌する。酸化マグネシウム(II)0.35g、酢酸コバルト・4H<sub>2</sub>O 0.035gを添加後、無水酢酸45.5gを装入し、50~55℃で3時間攪拌し、25℃に冷却後、反応液を水1ℓ中に攪拌しながら滴下し、生成した結晶を濾過、水洗後乾燥して、褐色結晶のマレイミドを得た。

以上のように得られた芳香族アミン樹脂のマレイミド化合物を高速度液体クロマトグラフィーによる組成分析した結果、一般式(1)のn=0は25%、n=1は23%、n=2は17%、n≥3は35%であった。

収量74.2g(収率98.1%)、mp 115~130℃

なお、この化合物のIR分析結果を第1図に示す。

IR(KBr・cm<sup>-1</sup>): 1770と1710(イミド結合)

## 実施例2

攪拌機、温度計を装備した反応フラスコに無水マレイン酸35.2g(0.352モル)とアセトン35gを装入し溶解する。合成例3で得られた芳香族アミン樹脂(アミン価0.64eq/100g)50gをアセトン40gに溶解した溶液を滴下し、25℃で3時間攪拌した後、生成した結晶を濾過、洗浄後、乾燥してポリマレイミド酸を黄色結晶として得た。

収量57g(収率70%)、mp 160~210℃

なお、得られたアミド酸のIR分析結果を第2図に示す。

このようにして得られたアミド酸57gをアセトン120gに懸濁させ、トリエチルアミン6.1g添加し、室温で30分間攪拌する。その後、酸化マグネシウム(II)0.25g、酢酸コバルト・4H<sub>2</sub>O 0.025gを添加後、無水酢酸30gを装入し、50~55℃で3時間攪拌し、冷却後、反応液を水1ℓ中に攪拌しながら滴下し、生成した結晶を濾過、洗

浄後、乾燥して褐色結晶のマレイミドを得た。

以上のように得られた芳香族アミン樹脂のマレイミド化合物を高速度液体クロマトグラフィーにより組成分析した結果、一般式(1)の $n=0$ は77.6%、 $n=1$ は17.1%、 $n=2$ は2.6%、 $n \geq 3$ は2.5%であった。

収量 51g(収率97%)、 $m.p. 80 \sim 140^\circ C$

IR(KBr $\cdot cm^{-1}$ ): 1770と1710(イミド結合)

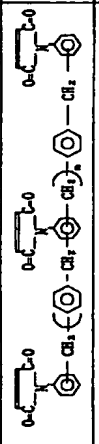

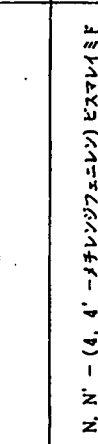
### 実施例 3 ~ 5

実施例 1、2と同様に合成例より得られた芳香族アミン樹脂を用いて無水マレイン酸と反応させて前記一般式(1)で表されるポリマレイミド化合物を得た。

使用した芳香族アミン樹脂、無水マレイン酸の種類、量及び得られたポリマレイミドの収量、組成等を第2表に示す。

実施例 1、3、4で得られたマレイミド化合物及び公知のマレイミド化合物の融点と5%重量減少温度を第3表に、種々の溶媒に対する溶解度を第4表に示す。

第3表 実施例で得られたマレイミド化合物の融点および5%重量減少温度比較

マレイミド化合物	融点	5%重量減少温度
	115 ~ 130	487 °C
	76 ~ 116	488 °C
	130 ~ 160	498 °C
比較例	156 ~ 188	506 °C

持開平1-294662(7)

第2表 実施例3~5

実施例	使用芳香族アミン樹脂		無水マレイン酸の量(g)	ポリマレイミド			
	種類と量	アミン塩(%)		収量(g)	液クロ組成(%)	融点(°C)	
3	合成例3の7アミン樹脂 50g	0.64	35.2	74	$n=0$ 73.3 $n=1$ 18.1 $n=2$ 5.7 $n \geq 3$ 2.9	76 ~ 116	
4	合成例4の7アミン樹脂 50g	0.53	32.5	63.3	$n=0$ 10 $n=1$ 7.4 $n=2$ 6.0 $n \geq 3$ 76.6	130 ~ 160	
5	合成例5の7アミン樹脂 50g	0.60	33.0	72	$n=0$ 26 $n=1$ 23 $n=2$ 16 $n \geq 3$ 35	116 ~ 137	

第4表 実施例より得られたマレイミド化合物の溶解度(25°C、重量%) 比較

溶媒	実施例1	実施例3	実施例4	N,N'-(4,4'-メチレンフェニレン)ビスマレイミド
アセトン	>50	>50	>30	5
メチルエチルケトン	>40	>40	>20	3
クロロホルム	>20	>20	>10	7
1,2-ジクロロエタン	>35	>35	>25	7
1,4-ジオキサン	>50	>50	>50	9
テトラヒドロフラン	>50	>50	>50	6
アニソール	5	5	2	<1
トルエン	2	2		<1
N,N-ジメチルアセトアミド	>50	>50	>50	23

## 使用例

攪拌機、遠流冷却器および窒素導入管を備えたステンレス製容器に実施例で得られたマレイミド化合物と4,4'-ジアミノジフェニルメタンを各々第5表に示した仕込み重量比で装入し、180℃で20分加熱溶解反応した。さらに150℃で減圧下(10～15mmHg)、30分脱泡を行った後、室温まで冷却し、褐色透明なガラス状に固化した樹脂組成物を得た。

該組成物を180℃に熱した金型に加熱溶解しながら充填した後、圧力50Kg/cm<sup>2</sup>、200℃で30分保持し、圧縮成形して一次成形物を取り出し、さらに250℃のオープン中で4時間ポストキュアして縦127mm、横12.7mm、厚さ6.4mmの硬化物の試験片を得た。

この試験片の熱変形温度をASTM-D-648、曲げ試験をASTM-D-790に準じて行い、合わせて空気中昇温速度10℃/minにおける熱分解開始温度を測定した。結果を第5表の使用例に示す。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1により得たマレイミド化合物のIR分析結果を示す図であり、第2図は実施例2で得られたアミド酸のIR分析結果を示す図である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

第5表 使用例

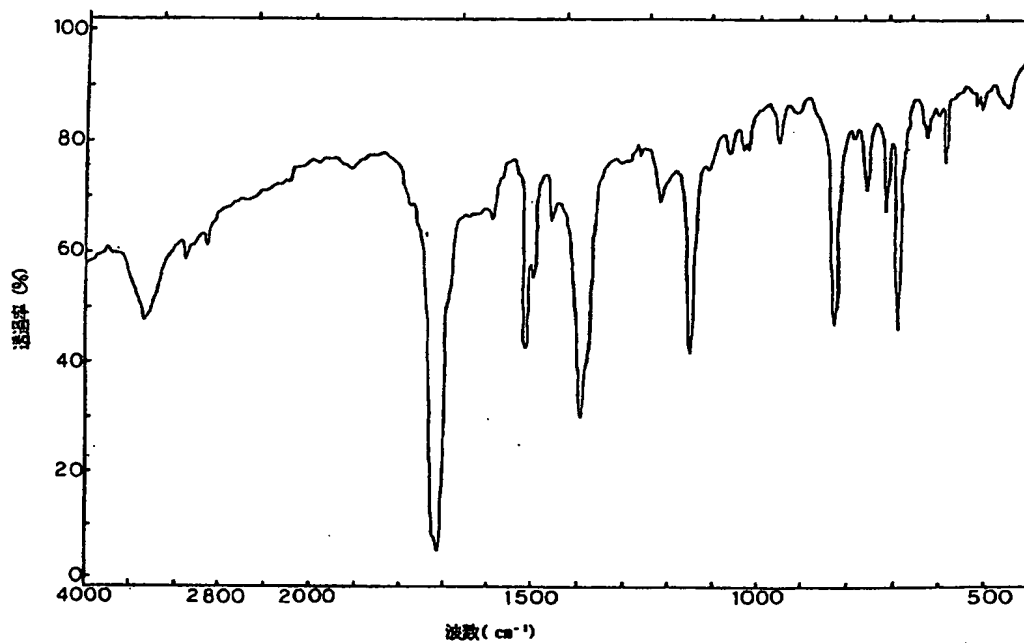
使用例	マレイミド (重量部)	使用アミン (重量部)	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	熱変形温度 (℃)	熱分解温度 (℃)
1	実施例1 (50)	4,4'-ジアミノジフェニルメタン (100)	12.8	351	>290	341
2	実施例4 (50)	" (100)	13.0	350	>290	350
比較例	ケルイ F1050		8.6	352	285	333



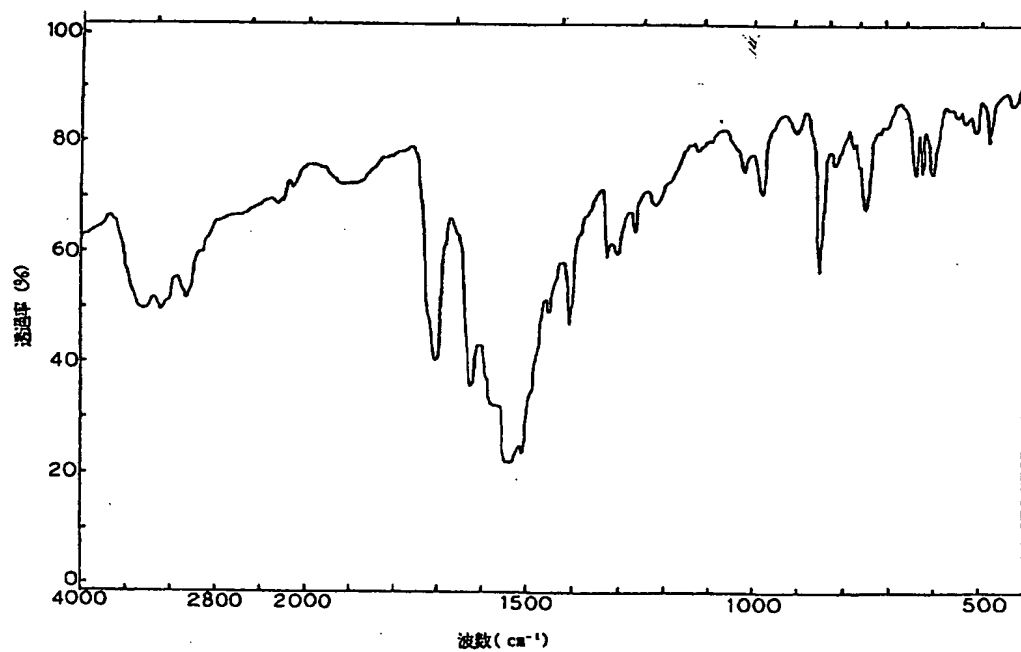
(9)

特開平1-294662(9)

第1圖



第2圖



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第2区分  
【発行日】平成8年(1996)12月10日

【公開番号】特開平1-294662  
【公開日】平成1年(1989)11月28日  
【年通号数】公開特許公報1-2947  
【出願番号】特願昭63-122645  
【国際特許分類第6版】  
C07D 207/448

// C08G 73/10 NTE

【F1】

C07D 207/448 8217-4C

C08G 73/10 NTE 9285-4J

# 手続補正書 (自発)

平成7年5月/日

特許庁長官 高 島 章 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第122645号

## 2. 発明の名称

ポリマレイミド化合物およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区有明三丁目2番5号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 佐 藤 彰 夫

電話 08-8592-4394



## 4. 補正により増加する請求項の数 零

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙1のごとく訂正する。
- (2) 明細書第2頁下から2行目～最下行目に「ポリイミド化合物およびこれらの化合物を」とあるのを「ポリマレイミド化合物および」と訂正する。
- (3) 明細書第3頁第10行目に「ポリマレイミド系マレイミド樹脂」とあるのを「ポリイミド樹脂」と訂正する。
- (4) 明細書第4頁第6行目～第7行目に「N-メチルピロリジノン」とあるのを「N-メチルピロリドン」と訂正する。
- (5) 明細書第7頁第16行目に「ポリアミノビスマレイミド樹脂」とあるのを「ポリアミノポリマレイミド樹脂」と訂正する。
- (6) 明細書第9頁第11行目に「 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ- $m$ -ブチロキシ- $p$ -キシレン」とあるのを「 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ- $n$ -ブチロキシ- $p$ -キシレン」と訂正する。
- (7) 明細書第11頁第2行目に「ポリマレイミド酸」とあるのを「ポリアミド/

酸」と訂正する。

(8) 明細書第11頁第13行目に「1-メチル-2-ピロリジノン」とあるのを「N-メチルピロリドン」と訂正する。

(9) 明細書第11頁第18行目に「マレイミド酸」とあるのを「ポリマレアミド」と訂正する。

(10) 明細書第11頁第19行目～第12頁第1行目に「マレイミド」とあるのを「ポリマレイミド」と訂正する。

(11) 明細書第12頁第7行目に「マレイミド酸」とあるのを「ポリマレアミド」と訂正する。

(12) 明細書第12頁第17行目に「マレイミド酸」とあるのを「ポリマレアミド酸」と訂正する。

(13) 明細書第13頁第2行目に「マレイミド酸」とあるのを「ポリマレアミド酸」と訂正する。

(14) 明細書第13頁第6行目に「ポリマレイミド酸」とあるのを「ポリマレアミド酸」と訂正する。

(15) 明細書第15頁第11行目～14行目に「高速液体クロマトグラフィー・・・27.2(面積%)であった。」とあるのを下記のとおり訂正する。

「高速液体クロマトグラフィーにより組成分析し、面積%で表した(以下、同じ)。その結果、一般式(II)の $n=0$ は27.8、 $n=1$ は19.2、 $n=2$ は14.0、 $n=3$ は11.8、 $n=4$ は7.2%であった。」

(16) 明細書第17頁第5行目に「38.9(モル%)」とあるのを「39.9%」と訂正する。

(17) 明細書第18頁第13行目に「マレイミド」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

(18) 明細書第19頁第15行目～16行目に「マレイミド化合物」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

(19) 明細書第20頁第10行目に「ポリマレイミド酸」とあるのを「ポリマレ

アミド酸」と訂正する。

(20) 明細書第 2 頁第 1 行目に「マレイミド」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

(21) 明細書第 2 頁第 15 行目に「ポリマレイミド」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

(22) 明細書第 2 頁第 17 行目に「マレイミド化合物」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

(23) 明細書第 2 頁第 18 行目に「マレイミド化合物」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

(24) 明細書第 2 頁第 2 表を別紙 2 の表と差し替える。

(25) 明細書第 2 頁第 3 表を別紙 3 の表と差し替える。

(26) 明細書第 2 頁第 4 表を別紙 4 の表と差し替える。

(27) 明細書第 2 頁第 3 行目～4 行目に「マレイミド化合物」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

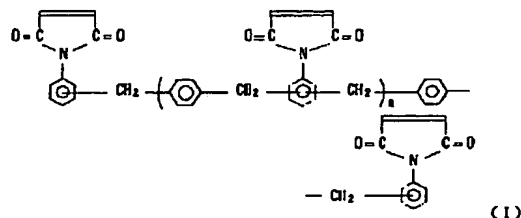
(28) 明細書第 2 頁第 5 表を別紙 5 の表と差し替える。

(29) 明細書第 2 頁第 2 行目～3 行目に「マレイミド化合物」とあるのを「ポリマレイミド化合物」と訂正する。

# 別紙 1

## 2. 特許請求の範囲

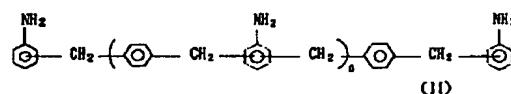
### 1) 一般式 (I)



(式中、n は 0 ～ 50 の整数を示す。)

で表されるポリマレイミド化合物。

### 2) 一般式 (II)



(式中、n は 0 ～ 50 の整数を示す。)

で表される芳香族アミン樹脂と無水マレインを反応させることを特徴とする前記一般式 (I) で表されるポリマレイミド化合物の製造方法。

# 別紙 2

第 2 表 実施例 3 ～ 5

実施例	使用芳香族アミン樹脂		無水マレイン 酸の量 (g)	ポリマレイミド化合物			
	種類と量	アミン価(eq/100g)		収量(g)	収率(g)	液クロ組成(%)	融点(℃)
3	合成例 3 のアミン樹脂 50 g	0.64	35.2	74	98	n = 0 73.3 n = 1 18.1 n = 2 5.7 n ≥ 3 2.9	76 ～ 116
4	合成例 4 のアミン樹脂 50 g	0.53	32.5	69.3	98	n = 0 10 n = 1 7.4 n = 2 6.0 n ≥ 3 76.6	130 ～ 160
5	合成例 5 のアミン樹脂 50 g	0.60	33.0	72	97	n = 0 26 n = 1 23 n = 2 16 n ≥ 3 35	116 ～ 137

## 別紙 3

第3表 実施例で得られたポリマレイミド化合物の融点および5%重量減少温度比較

ポリマレイミド化合物		融点	5%重量減少温度
実施例 1		115 ~ 130	487 °C
実施例 3	"	76 ~ 116	468 °C
実施例 4	"	130 ~ 160	496 °C
比較例	N, N' - (4, 4' - メチレンジフェニレン) ビスマレイミド	156 ~ 158	506 °C

別紙 4

### 手続補正書 (方式)

平成7年12月4日

第4表 実施例より得られたポリマレイミド化合物の溶解度(25℃、重量%)比較

ポリマレイミド 化合物	実施例 1	実施例 3	実施例 4	N,N'-4,4'-メチレンフェニレン) ビスマレイミド
アセトン	>50	>50	>30	5
メチルエチルケトン	>40	>40	>20	3
クロロホルム	>20	>20	>10	7
1,2-ジクロロエタン	>35	>35	>25	7
1,4-ジオキサン	>50	>50	>50	9
テトラヒドロフラン	>50	>50	>50	6
アニソール	5	5	2	<1
トルエン	2	2		<1
N,N-ジメチルアセトアミド	>50	>50	>50	23

特許庁長官 清 川 佑 二 殿

1. 事件の表示  
昭和63年特許願第122645号
2. 発明の名称  
ポリマレイミド化合物およびその製造方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住所 東京都千代田区麹町三丁目2番5号  
名称 (312) 三井東圧化学株式会社
- 代表者 佐藤彰夫  
電話 03-3592-4394
4. 補正命令の日付  
平成7年11月21日(発送)
5. 補正の対象  
平成7年5月16日付提出の手続補正書の補正の対象の欄
6. 補正の内容  
図紙のごとく

## 別紙5

第5表 使用例

使用例	ポリマレイミド化合物 (重量部)	使用アミン (重量部)	曲げ強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	熱変形温度 (℃)	熱分解温度 (℃)
1	実施例1 (50)	4,4'-ジアミンジフェ ニルメタン (100)	12.8	351	>290	341
2	実施例4 (50)	" (100)	13.0	360	>290	350
比較例	ケルイミド1050		8.6	352	285	333

別紙

手続補正書 (自発)

平成7年5月16日

特許庁長官 高 島 孝 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第122645号

## 2. 発明の名称

ポリマレイミド化合物およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区蔵が岡三丁目2番5号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 佐 藤 彰 夫

電話 03-3592-4394

## 4. 補正により増加する請求項の数 零

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、発明の詳細な説明の欄、  
および図面の簡単な説明の欄